UEBER

DAS ELECTROLYTISCHE LEITVERMÖGEN FESTER LÖSUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

CARL FRITSCH

AUS BONAMES.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 10. MÄRZ 1896.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER)

1896.

UEBER

DAS ELECTROLYTISCHE LEITVERMÖGEN FESTER LÖSUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

CARL FRITSCH

AUS BONAMES.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 10. MÄRZ 1896.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER)

1896.

Referent: Herr Professor Dr. E. Wiedemann.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche behandeln die Aenderung der Leitfähigkeit reiner Salze, die durch geringe Zusätze anderer Salze hervorgerufen wird; dabei haben wir es wahrscheinlich in sehr vielen Fällen mit sogenannten festen Lösungen [1]) zu thun, deren Eigenschaften ja so viele Analogien mit denen der flüssigen besitzen. Die Versuche dürften auch zur Aufklärung der Frage beitragen, warum über die Leitfähigkeit, bez. das Nichtvorhandensein derselben bei demselben Salz so verschiedene Angaben vorliegen. Die unten mitgetheilten Zahlenwerthe und die daraus folgenden Ergebnisse sind qualitativ-quantitativer Natur. Die quantitativen Messungen sollten vor allem den Gang der Erscheinungen festlegen.

Folgende Fragen habe ich zu lösen versucht:

1. Uebt ein geringer Zusatz zu einem Salze bez. eine Verunreinigung auf die electrolytische Leitfähigkeit desselben einen wesentlichen Einfluss aus?

2. Inwieweit ist die Aenderung der Leitfähigkeit von der Natur des Zusatzes abhängig und von der Menge desselben?

Methode, Instrumente und Fehlerquellen.

Zur Untersuchung der Leitfähigkeit verschiedener Präparate diente die Substitutionsmethode. Die verwandte Schaltung ist aus der Skizze (Fig. 1) ersichtlich.

---

1) Ueber feste Lösungen vgl. van't Hoff, Ztschr. f. phys. Chem. **5.** p. 322. 1890; Küster, l. c. **13.** p. 445. 1894; Schneider, l. c. **10.** p. 425. 1892; E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56.** p. 201. 1895. Ist einer grossen Menge einer Substanz *A* eine kleine einer Substanz *B* zugesetzt und bilden dieselben ein vollkommen homogenes Gemisch, so kann man in Analogie zu flüssigen Lösungen *A* als Lösungsmittel *B* als gelösten Körper und das Ganze als eine feste Lösung bezeichnen.

Ein sehr empfindliches W. Thomson'sches Spiegelgalvanometer G mit astatischem Nadelpaar von Carpentier ist im Nebenschluss in den Stromkreis eingeschaltet, der die zu untersuchenden Präparate W, einen Ausschalter S, einen Stromwender C, sowie mehrere Accumulatoren A hintereinander enthielt.

Der Nebenschluss N des Galvanometers liess sich so verändern, dass dasselbe mit der Ganzen, mit $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$ seiner Empfindlichkeit benutzt wurde. Der Messbereich, der auf diese Weise erzielt werden konnte, war ein sehr grosser und konnte noch durch Vermehrung der Zahl der Accumulatoren erweitert werden.

Ein am Galvanometernebenschluss angebrachter Kurzschluss K erlaubte die Empfindlichkeit des Galvanometers zu

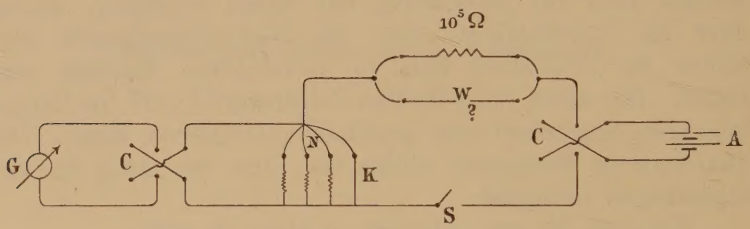

Fig. 1.

verändern, ohne den Stromkreis zu unterbrechen. Letzteres hatte den Vortheil, die Fehlerquelle zu beseitigen, die eventuell entstehen konnte, wenn, wie es ja häufig der Fall ist, der Widerstand des zu messenden Präparats eine Function von der Dauer der Stromeinwirkung gewesen wäre.

Eine starke Aenderung der electromotorischen Kraft der Stromquelle war nicht vorhanden. Die Nulllage des Galvanometers wurde vor und nach jeder Ablesung bestimmt und die bei solchen empfindlichen Instrumenten häufig störende statische Ladung der beweglichen und festen Theile durch häufiges Entladen und Ableiten zur Erde beseitigt. Vor jeder Messreihe wurde das Galvanometer geaicht, indem statt des zu untersuchenden Präparats ein Widerstand von 100000 Ohm eingeschaltet wurde; aus dem abgelesenen Ausschlag ergab sich die Empfindlichkeit (Werth eines Scalentheils).

Letztere bezog sich freilich immer auf die dabei verwandte

electromotorische Kraft. Die meisten gemessenen Widerstände lagen innerhalb des durch die Anordnung gegebenen Messbereichs. Da, wo dieselben ober- bez. unterhalb lagen, sind sie, da ihre genaue Ermittelung für den vorliegenden Zweck von keinem besonderen Interesse ist, kurz als $< \varepsilon$ bez. $> E$ (Empfindlichkeit) angegeben.

Als Zuleitung zu den zu messenden Präparaten dienten zwei starke Uhrfedern, die auf einer Glimmerplatte so angebracht waren, dass sie das Präparat frei trugen. Oben auf denselben waren zwei kleine Hütchen von Stanniol, auf denen etwas Graphit verrieben war, aufgesetzt, welche die Contacte an dem meist auch graphitirten Präparat bildeten.

Das Ganze befand sich in einem kupfernen Luftbad, um die Substanzen bei verschiedenen Temperaturen untersuchen zu können.

Die verwendeten Temperaturen lagen meist zwischen 10° und 180° C. Zur Zuleitung wurden durchweg Guttaperchadrähte benutzt. Die ganze Messeinrichtung war so auf Glas und Paraffin aufgebaut, dass sich der Isolationswiderstand derselben, nach der gebräuchlichen Methode gemessen, als unmessbar hoch erwies.

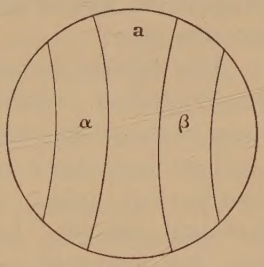

Fig. 2.

Herstellung der Präparate.

Die zu untersuchenden Präparate stellte ich theils selbst dar, theils bezog ich sie von bewährten Firmen. Im letzteren Falle unterzog ich sie meist einer nochmaligen Reinigung.

Die Substanzen wurden entweder als Niederschläge oder als gepresste Platten verwendet. Die ersten Messungen machte ich mit Niederschlägen, die ich allmählich auf den Contacten absetzen liess. Zu diesem Zwecke waren auf einem Uhrglas a (vgl. Fig. 2) zwei Silberbleche bei Silbersalzen bez. zwei Bleibleche α und β bei Bleisalzen, welche als Zuleitungen dienten, angebracht.

Das Uhrglas wurde auf den Boden eines Becherglases gesetzt, sodann der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag (in Wasser suspendirt) aufgegossen. Nachdem derselbe sich nach

einiger Zeit abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen.

Die so hergestellten Präparate waren nach sorgfältigem Trocknen hinreichend fest und die Contacte gut. Zusätze wurden in Form von Lösungen darauf gegegeben und langsam eintrocknen gelassen.

Dieses Verfahren habe ich hauptsächlich bei Silberhaloidsalzen aus später ersichtlichen Gründen angewandt (vgl. p. 9).

Die meisten Messungen führte ich an Präparaten aus, die nach dem von J. Rosenthal [1]) gegebenen Verfahren angefertigt waren, welches sich als ausserordentlich zweckmässig erwies und bei dem mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen war, dass die Substanz in ihrem Innern einen genügenden Contact hatte, was bei den aus sich absetzenden Niederschlägen hergestellten Präparaten nicht mit so grosser Sicherheit zu erwarten war.

Die Substanz wurde (nach J. Rosenthal) zwischen zwei Metallplättchen, welche zugleich als Zuleitungen dienten, in einem Stahlcylinder sehr stark gepresst. Damit die Substanz mit dem Stahl nicht in unmittelbare Berührung kam, wurde derselbe vor jedem Pressen sorgfältig gereinigt und mit Paraffinöl eingeölt. Letzteres hatte den Vortheil, dass einerseits das Präparat, ohne zu zerbrechen, leichter aus dem Cylinder entfernt werden konnte, andererseits war das Präparat mit einer dünnen, durchaus nicht leitenden Schicht von Paraffinöl überzogen, die dasselbe gegen äussere Einflüsse, namentlich gegen die Feuchtigkeit der Luft, schützte.

Unterlässt man das Einölen, so bekommt man leicht bei dem Entfernen des Präparats aus dem Stahlcylinder Metallstriche auf dasselbe, welche, da sie dem eigentlich zu messenden Widerstande parallel geschaltet sind, wegen ihrer verhältnissmässig guten Leitfähigkeit zu falschen Resultaten führen können.

Ein allmähliches Hineindiffundiren des Paraffins in das Präparat war bei den geringen Mengen desselben und bei der Härte des Präparats wohl ohne Belang.

Die so hergestellten Präparate waren verhältnissmässig hart und ziemlich widerstandsfähig.

1) J. Rosenthal, Wied. Ann. **43.** p. 700. 1891.

Die Natur des Zusatzes wird im Abschnitt Messungen jedesmal einzeln angegeben. Gewöhnlich wurde derselbe der geschmolzenen Hauptsubstanz direct zugesetzt oder in der Hauptsubstanz, welche, um Zerstäuben zu vermeiden und auch, weil sie sich feiner zertheilen liess, mit destillirtem Wasser angefeuchtet war, gut verrieben. Letzterem Verfahren gab ich in den meisten Fällen den Vorzug.

Die Substanzen wurden vor dem Pressen ca. 6 Stunden lang bei einer Temperatur von etwa 120° C. sorgfältig getrocknet. Trotzdem, dass nach 1—2 Stunden das Gewicht bis auf Bruchtheile eines Milligramms constant geworden war, war letzteres beim Leitungsvermögen erst nach 4—5 Stunden der Fall. Dies lässt darauf schliessen, dass noch Spuren von Wasser vorhanden waren, von denen man jedoch annehmen darf, dass sie nach einem sechsstündigen Trocknen vollständig entfernt sind. Als Contacte zu den gepressten Präparaten benutzte ich, wie schon bemerkt, zwei dem Metall der Substanz gleiche Metallplättchen, oder wo solche, wie z. B. beim Quecksilber u. a., nicht zu beschaffen waren, eine dünne Graphitschicht. Die Substanz wurde alsdann zwischen Glimmerplättchen gepresst. Die von L. Graetz[1]) gefundene Thatsache, dass die Leitfähigkeit einer Substanz eine Function des Druckes ist, brauchte ich nicht zu berücksichtigen, da diese Fehlerquelle sich auf alle Präparate gleich vertheilte und so auf das Endresultat keinen Einfluss hatte.

Hauptwerth legte ich selbstverständlich auf grösste Reinheit der verwendeten Substanzen.

Messungen.

Bei der Auswahl der Substanzen, an denen ich Messungen ausführte, leiteten mich angesichts der ungeheuren Anzahl der überhaupt in Frage kommenden folgende Gesichtspunkte. Als Hauptsubstanz (Lösungsmittel) wählte ich solche Substanzen aus, von denen eine Leitfähigkeit schon bekannt war, als Zusätze[2]) benutzte ich solche Substanzen, die entweder über-

1). Graetz, Wied. Ann. **29.** p. 314. 1886.

2) Ueber die Leitfähigkeit der angewandten Zusätze vgl. u. a. Poincaré, Ann. chim. phys. **21.** p. 289. 1890; L. Graetz, Wied. Ann. **40.** p. 18. 1890.

haupt nicht auf die Hauptsubstanz chemisch einwirken, oder solche, die bei gewöhnlicher Temperatur unverändert dies nicht thun und erst bei den höchsten Temperaturen eine chemische Einwirkung erleiden (speciell Mischungen mit SiO_2). Letztere verdienen eine ganz besondere Beachtung, da viele der in der Natur vorkommenden Silicate sich mit grosser Wahrscheinlichkeit als feste Lösungen auffassen lassen.

So wurden zu Oxyden stets Oxyde, zu Chloriden stets Chloride etc. zugegeben. Bei Kieselsäure wurde eine Anzahl Metalloxyde zugesetzt.

Messungen wurden an folgenden Hauptsubstanzen und unter den angegebenen Versuchsbedingungen ausgeführt, die die entsprechenden Zusätze enthielten:

I. An sich langsam absetzenden Silberhaloid-Niederschlägen: AgCl, AgBr, desgleichen an $PbCl_2$.

II. An gepressten Platten von: $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, $PbFl_2$, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, Hg_2Br_2, $HgBr_2$, HgJ_2, $CuBr_2$, AgCl, AgJ, Al_2O_3, ZnO, CdO, Bi_2O_3.

III. An gepressten Platten mit Berücksichtigung der *Temperatur:* $PbCl_2$, Gemische von $PbCl_2$ und einem Gewichtsprocent NaCl; desgleichen mit 3 Proc. NaCl, $PbBr_2$ geschmolzen; $PbBr_2$ pulverisirt gepresst; PbJ_2, Gemische von PbJ_2 und $^1/_2$ Proc. KJ; desgleichen mit 2 Proc. KJ; $PbFl_2$, Gemisch von $PbFl_2$ und 2 Proc. KFl.

IV. Untersuchung von Gemengen mit SiO_2, mit Berücksichtigung der *Temperatur:* SiO_2 rein; Gemenge von SiO_2 mit Zusätzen von ZnO, CdO, Bi_2O_3, Al_2O_3, KFl.

V. ZnO, CuO, PbO, Al_2O_3, Bi_2O_3, CdO, MgO die sowohl als Hauptsubstanz, wie als Zusätze zueinander verwendet werden.

Die Messungen werden gruppenweise zusammengefasst. Jede Gruppe bildet ein abgeschlossenes Ganzes für sich und darf, da fast stets unter wechselnden Bedingungen gearbeitet wurde, nicht mit anderen Messreihen verglichen werden.

Gruppe I.

Die Niederschläge von AgCl und AgBr wurden dargestellt durch Versetzen einer Lösung von $AgNO_3$ mit HCl bez. KBr. Die Niederschläge wurden unter Ausschluss von Licht und

organischer Substanz angefertigt, sorgfältig ausgewaschen, auf ein Uhrglas aufgegossen und in der oben beschriebenen Weise weiter behandelt.

Als Zusätze wurden bei AgCl NaCl, bei AgBr KBr verwandt. Dieselben wurden in Form einer wässerigen Lösung auf die Präparate gebracht und das Ganze wieder sorgfältig getrocknet. Die Zusätze betrugen ca. 1—2 Proc. des Gesammtgewichts. Nach dem Trocknen befand sich über dem ursprünglichen Niederschlag (der Hauptsubstanz) eine dünne schneeartige Schicht des zugesetzten Salzes. In den folgenden Tabellen sind die Leitfähigkeiten L der besseren Uebersicht wegen in Scalentheilen des Galvanometers, auf volle Empfindlichkeit umgerechnet (willkürliche Einheiten), angegeben.

		L rein	L mit Zusatz
AgCl	1.	10	240
	2.	29	140

		L rein	L mit Zusatz
AgBr	1.	40	50
	2.	32	190
	3.	52	108
			nach 1 Tage
			211
			nach $1^1/_2$ Tagen
			270
			nach 2 Tagen
			550

Aus beiden Tabellen ist ersichtlich, dass die mit Zusätzen versehenen Salze besser leiten als die reinen. Das Steigen des Leitvermögens des einen AgBr-Präparates (Nr. 3) mit der Zeit lässt sich wohl aus einer allmählichen Diffusion der beiden Salze ineinander erklären.

Eine Anzahl von reinen Silberhaloidpräparaten liess sich auf einer matten Glasscheibe, um die zwei Drahtsysteme als Zuleitungen gewickelt waren, absetzen. Dieselben zeigten einen so hohen Leitungswiderstand, dass derselbe ausserhalb des Messbereichs lag. Erst nach Zusatz anderer Substanzen erhielt ich Ausschläge, die ungefähr von der Grössenordnung der oben angegebenen waren.

Die von Sv. Arrhenius[1]) beobachtete Erscheinung, dass bei Silberhaloidsalzen bei der Belichtung das Leitungsvermögen

1) Sv. Arrhenius, Wien. Ber. (2.) **46.** pag. 831. 1888.

erheblich steigt, konnte ich bei meinen *reinen* Niederschlägen, da ein Leitungsvermögen der Silberhaloidsalze (auf den Mattglasscheiben) mit meinen Mitteln überhaupt nicht zu constatiren war, nicht fesstellen.

Waren die Silberhaloidsalze jedoch mit Zusätzen versehen und kam somit ihre Leitfähigkeit in das zur Verfügung stehende Messbereich, so zeigten sie die von Sv. Arrhenius gefundene Erscheinung sehr oft. — Wenn sich das Galvanometer langsam seinem Einstellungspunkte im Dunkeln zubewegte, trat sehr oft bei kurzen Belichtungen des Präparates ein schnelleres Wandern des Magnetsystems ein, welches jedoch beim Verdunkeln seine vorherige Geschwindigkeit wieder annahm.

Der Verlauf der Erscheinung stimmt bei AgCl und AgBr mit der von Sv. Arrhenius beobachteten im wesentlichen überein.

Ebenso wie Chlor- und Bromsilber untersuchte ich $PbCl_2$. Die Aenderung der Leitfähigkeit ergiebt sich aus folgender Tabelle:

		L rein	L Zusatz NaCl
$PbCl_2$	1.	6	19
	2.	88	228
	3.	4	$> E$
	4.	2	200 } zu höheren
	5.	0	100 } Zahlen wandernd

R. S. Norris[1]) bemerkte eine Einwirkung des Lichts auf $PbBr_2$ analog der Wirkung auf die Silberhaloidsalze. Eine Aenderung des Leitungsvermögens von Bleihaloidsalzen unter dem Einfluss des Lichtes konnte ich weder bei den reinen, noch den mit Zusätzen versehenen constatiren. Letzteres findet vielleicht darin seine Erklärung, dass die Bleisalze viel langsamer auf Belichtung reagiren als die Silbersalze und die von mir angewandte Belichtungsdauer wahrscheinlich eine zu kurze war.

Gruppe II.

Bei den folgenden Versuchen wurden nur Präparate verwandt, die nach dem von Rosenthal gegebenen Verfahren ge-

1) R. S. Norris, Americ chem. Journ. 17. p. 189. 1895; desgl. Naturw. Rdsch. 388. 1895.

presst waren. Die Versuche wurden reihenweise ausgeführt in der Weise, dass ein reines Präparat mit einer Anzahl anderer von gleichem Gewicht, die $^1/_2$-, 1-, 2- oder 6 Procent anderer Substanzen enthielten, verglichen wurden.

Es wurden, wo nichts anderes angegeben ist, 2 g der Hauptsubstanz verwandt. Die Zusätze sind bezüglich der Menge in Gewichtsprocenten angegeben. Sie wurden in destillirtem Wasser in bestimmten Mengen gelöst und ihre Quantitäten mittels einer Bürette abgemessen.

$PbCl_2$ und $PbBr_2$. Der Zusatz wurde trocken in die geschmolzene Substanz gegeben.

	L rein	Zusatz	*L* mit Zusatz
$PbCl_2$	231	NaCl	450
$PbBr_2$	12	KBr	158

$PbCl_2$ rein und mit Zusätzen von NaCl. NaCl in Lösung zugesetzt und getrocknet.

	L
$PbCl_2$ rein	40
$PbCl_2$ + 1% NaCl	500
$PbCl_2$ + 3% NaCl	1850

$PbBr_2$ rein und mit Zusätzen von KBr. (Letzteres in Lösung zugesetzt.)

	L
$PbBr_2$ rein	4
$PbBr_2$ + 0,5% KBr	186
$PbBr_2$ + 1% KBr	199
$PbBr_2$ + 6% KBr	224

PbJ_2 (kryst.) rein und mit KJ als Zusatz (wie bei $PbBr_2$)

	L
PbJ_2 rein	20
PbJ_2 + 0,5% KJ	370
PbJ_2 + 2% KJ	280
PbJ_2 + 6% KJ	340

$PbFl_2$. Zusatz KFl (in Lösung zugegeben).

	L
$PbFl_2$ rein	6
$PbFl_2$ + 2% KFl	8000

Hg_2Cl_2. Zusatz NaCl.

	L
Hg_2Cl_2 rein	31
Hg_2Cl_2 + 1% NaCl	130
Hg_2Cl_2 + 2% NaCl	1700

$HgCl_2$. Zusatz NaCl.

	L
$HgCl_2$ rein	100
$HgCl_2$ + 1% NaCl	1800

Hg_2Br_2. Zusatz KBr.	L
Hg_2Br_2 rein	11
$Hg_2Br_2 + 1\%$ KBr	88000

$HgBr_2$. Zusatz KBr.	L
$HgBr_2$ rein	$< \varepsilon$
$HgBr_2 + 1\%$ KBr	$< \varepsilon$

HgJ_2. Zusatz KJ.	L
HgJ_2 rein	$< \varepsilon$
$HgJ_2 + 1\%$ KJ	600

$CuBr_2$. Zusatz KBr.	L
$CuBr_2$ rein	21000
$CuBr_2 + 1\%$ KBr	$> E$

AgCl. Zusatz NaCl.	L
AgCl rein	9000
AgCl + 3% NaCl	17000

AgJ. Zusatz KJ.	L
AgJ rein	1210
AgJ + 2% KJ	$> E$

Aus sämmtlichen hier mitgetheilten Zahlen ergiebt sich: das electrolytische Leitungsvermögen von Substanzen, die mit Zusätzen versehen sind, ist ein wesentlich höheres, als das reiner Substanzen. Während die reinen Substanzen nur schlecht leiten, leiten die mit Zusätzen versehenen relativ gut.

In einzelnen der mitgetheilten Fälle scheint das Leitungsvermögen entsprechend der Menge der zugesetzten Substanz zu wachsen.

Gruppe III.

In Folgendem ist das Verhalten des Leitvermögens einer Anzahl gepresster Platten bei *verschiedenen Temperaturen* untersucht. Die verwandten Temperaturen lagen meist zwischen 10° und 180° C. Weitere Grenzen zu nehmen hielt ich für unnöthig, da die typischen Erscheinungen vollkommen klar hervortraten.

$PbCl_2$.

T	$PbCl_2$ rein	$PbCl_2$ + 1% NaCl	$PbCl_2$ + 3% NaCl
10°	—	—	—
20	26	—	—
30	43	510	1900
40	84	800	2500
50	141	1260	3400
60	260	2020	5300
70	420	3400	7600
80	640	5100	11100
90	1000	7600	15800
100	1500	11100	21000
110	2400	13400	31000
120	3900	19000	45000
130	—	22000	60000
140	7400	29000	84000
150	—	37000	111000
160	12500	67000	—
170	—	—	168000
180	—	—	203000

PbJ_2.

T	PbJ_2 rein	PbJ_2 + 0,5% KJ	PbJ_2 + 2% KJ
20°	< 8	—	—
30	1	—	—
40	3	—	—
50	6	14	—
60	8	—	—
70	15	—	—
80	30	—	14
90	—	45	21
100	37	80	140
110	66	—	260
120	89	1200	1600
130	320	—	4000
140	3500	32000	21000
150	12400	67000	39000
160	24000	122000	104000

$PbBr_2$.

T	3 g geschmolzen rein	3 g nicht ausgewaschen, ungeschmolzen
20°	132	610
30	280	950
40	500	1420
50	820	2700
60	1400	3900
70	2000	5400

T	3 g geschmolzen rein	3 g nicht ausgewaschen, ungeschmolzen
80	3600	8100
90	6700	12600
100	11205	19100
110	18300	31000
120	22000	40000
130	43000	65000
140	75000	100000
150	116000	130000
160	160000	180000

$PbFl_2$.

T	$PbFl_2$ rein	$PbFl_2$ + 2% KFl	$PbFl_2$ + 6% KFl
20°	6	8000	
30	22	14000	
40	39	20000	
50	81	28000	
60	158	41000	
70	280	58000	
80	570	—	$> E$ bei allen Temperaturen
90	1050	—	
100	1800	—	
110	3500	—	
120	6000	—	
130	10000	—	
140	14500	—	
150	21000	—	

Aus den mitgetheilten Tabellen ist ersichtlich:

1. *Bei hohen Temperaturen leiten die reinen wie die unreinen Substanzen besser als bei niedrigen.*

2. *Die Unterschiede zwischen der Leitfähigkeit der reinen und der verunreinigten Salze sind bei niedrigen wie bei hohen Temperaturen vorhanden.*

3. *Im allgemeinen sind die Unterschiede in den Temperaturcoefficienten nicht so gross, wie in den Leitfähigkeiten selbst.*

Gruppe IV.

Eine Ausnahme von der bis jetzt überall constatirten Erscheinung der starken Aenderung der Leitfähigkeit bei Zusätzen bildet die Kieselsäure.

Als Hauptsubstanz verwandte ich von Merck (Darmstadt) bezogene Kieselsäure (Acidum silicicum pur.), die ich, nachdem ich mich von ihrer genügenden Reinheit überzeugt hatte,

stets direct ohne nochmalige Reinigung benutzte. Vor jedem Versuche wurde jedoch die Substanz noch einmal gründlich getrocknet.

Die Tabellen enthalten Versuche mit der Hauptsubstanz allein und mit Zusätzen von Metalloxyden. Die Messungen wurden, da bei dem geringen specifischen Leitvermögen der Kieselsäure der früher verwandte Messbereich nicht ausreichte, mit grösseren electromotorischen Kräften ausgeführt.

SiO_2. 3 Präparate (rein) bei 4 Volt gemessen.

T	I.	II.	III.
70°	$< \varepsilon$	—	
80	$< \varepsilon$	$< \varepsilon$	
90	1	3	
100	4	11	$< \varepsilon$
110	7	15	bei allen
120	19	27	Temperaturen
130	43	45	
140	77	73	
150	148	195	

SiO_2, bei 8 Volt gemessen.

T	Mit Zusätzen von					
	ZnO	CdO	Bi_2O_3	Al_2O_3	ZnO	KFl
40°	Das Leitvermögen schwankt zwischen 110° und 140° zwischen 5 ⟶ 7	2	2	cr. 1	< 1	2
50		2	3	3	5	3
60		2	5	5	5	4
70		3	6	7	7	5
80		3	14	17	5 (?)	7
90		10	18	30	80 (?)	9
100		18	41	57	15 (?)	—
110		—	83	—	26 (?)	19
120		101	200	230	50 (?)	36
130		—	340	530	110	62
140		270	560	730	230	—
150		600	1100	1500	400	200
160		1830	3000	—	—	6500 (?)

(?) Nicht einwandfrei.

Bei hohen Temperaturen zeigen verunreinigte Präparate deutlich etwas grössere Leitfähigkeiten als reine, indess sind die Unterschiede kleiner als bei den Bleisalzen. Bei gewöhnlicher Temperatur leiten die reinen und verunreinigten Salze ausnehmend schlecht. Letztere indess immerhin etwas besser als erstere.

Gruppe V.

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, welchen Einfluss verschiedene Zusätze zu einer Hauptsubstanz oder dieselben Zusätze bei verschiedenen Hauptsubstanzen auf das electrolytische Leitvermögen ausüben.

Um dies experimentell zu verfolgen, wurden eine Anzahl Metalloxyde (ZnO, CuO, PbO, Al_2O_3, Bi_2O_3, CdO, MgO) abwechselnd als Hauptsubstanz und als Zusatz verwandt.

Hauptsubstanz	L rein	L (mit Zusatz)						
		+ZnO	+CuO	+PbO	+Al_2O_3	+Bi_2O_3	+CdO	+MgO
ZnO	6	—	170	140	140	100	30	400
CuO	2740	5200	—	2120	5600	5500	5000	6600
PbO	5	—	10	—	10	15	6	12
Al_2O_3	1	200	112	46	—	—	600	—
Bi_2O_3	2	22	10	10(*)	46	—	14	25
CdO	(?)	26	26	35	19	25	—	25
MgO	$< \varepsilon$	20	—	18	9	—	13	—

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Aenderungen des Leitvermögens einer Hauptsubstanz verursacht durch verschiedene Zusätze bei Oxyden von derselben Grössenordnung sind. Eine Gesetzmässigkeit des Einflusses verschiedener Zusätze zu der gleichen Hauptsubstanz konnte ich nicht erkennen.

Resultate.

Als Hauptresultat der vorliegenden Untersuchung kann man folgenden Satz aufstellen:

1. Geringe zugesetzte Mengen eines Salzes zu einer grösseren Menge eines anderen bedingen in vielen Fällen eine starke Zunahme des electrolytischen Leitvermögens des letzteren.

Eine Erklärung dieser Erscheinung findet sich, wenn man die Analogie zwischen den festen und flüssigen Lösungen auch für diese Vorgänge benutzt und annimmt, dass auch hier das Lösungsmittel auf den gelösten Körper, etwa $PbCl_2$ auf das in geringer Menge zugesetzte KCl ionisirend einwirkt und dadurch das KCl zur Stromführung geeignet macht. Ist schon vorher etwas $PbCl_2$ dissociirt, so wird der Dissociationsgrad nur unmerklich durch den Zusatz von KCl erhöht, gerade ebenso wie der von reinem Wasser, selbst durch Zusatz eines Electrolyten kaum verändert wird. Ebenso werden die Wider-

stände gegen die Ionenbewegung, die von der Plasticität des $PbCl_2$ abhängen, kaum merklich durch den kleinen Zusatz beeinflusst.[1])

2. Wie weit die Angaben, dass feste Salze überhaupt ein Leitvermögen besitzen, darauf zurückzuführen sind, dass sie kleine Verunreinigungen enthalten, bedarf in jedem einzelnen Fall einer besonderen Prüfung.

3. Dass die Kieselsäuregemische sich anders verhielten wie Blei-, Silber- u. s. f. Salze, findet wohl in der geringeren Plasticität der Kieselsäure seine Erklärung.

4. Eine der Stärke der Aenderung des Leitvermögens entsprechende Aenderung des Temperaturcoefficienten ist im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 10° und 200° C. nicht vorhanden.

5. Die Aenderungen des Leitvermögens einer Hauptsubstanz, bedingt durch Zusätze verschiedener Natur, sind von derselben Grössenordnung.

Es bleibt mir nun noch übrig, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. E. Wiedemann, für die Anregung zu vorliegender Arbeit und seine stete Unterstützung bei derselben, sowie Hrn. G. C. Schmidt und Hrn. Dr. Simon für das der Arbeit gewidmete Interesse meinen ergebensten Dank abzustatten.

---

1) Aus der Untersuchung von Warburg (Wied. Ann. **21.** p. 622. 1884) über die Electrolyse des festen Glases kann man schliessen, dass Glas auch zu den festen Lösungen zählt. Auch van't Hoff rechnet Glas zu den festen Lösungen. Vgl. u. a. E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56.** p. 245. 1895.

Lebenslauf.

Ich Carl Fritsch, geb. den 1. August 1869 zu Bonames bei Frankfurt a. M., Sohn des Bauunternehmers Friedrich Fritsch (†) und dessen Ehefrau Katharina geb. Cornel, bin evangelischer Confession. Ich besuchte in Frankfurt a. M. das Realgymnasium Musterschule. Nach bestandenem Abiturientenexamen besuchte ich die Universitäten Strassburg und Erlangen, sowie die technischen Hochschulen Hannover und Braunschweig. In Strassburg und Erlangen hörte ich vornehmlich Mathematik und Physik, in Hannover und Braunschweig Electrotechnik und Chemie. In den Jahren 1893 und 1894 genügte ich meiner militärischen Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger im Nass. Feld.-Art.-Reg. Nr. 27.